

II. W 2053-01

**ESTERIFIED, VINYL-ESTER-GRAFTED STARCH**

**Patent number:** JP8239402  
**Publication date:** 1996-09-17  
**Inventor:** TANAKA HIDEYUKI; UCHIE ISAMU; OKUMURA YASUHITO; KAWAMATSU TETSUYA; TANAKA HIROSHI  
**Applicant:** NIPPON KOONSUTAAC KK  
**Classification:**  
- **international:** C08B31/16; C08F251/00; C08L3/04; C08B31/00; C08F251/00; C08L3/00; (IPC1-7): C08B31/02  
- **european:** C08B31/16; C08F251/00; C08L3/04  
**Application number:** JP19950044487 19950303  
**Priority number(s):** JP19950044487 19950303

**Also published as:**

WO9627617 (A1)

US5714540 (A1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP8239402**

**PURPOSE:** To obtain a practically usable biodegradable resin molding without using a plasticizer by subjecting starch to esterification with an esterifying agent derived from a specific acid and to grafting with a polyvinyl ester and by molding a compsn. mainly comprising the resulting esterified, grafted starch.

**CONSTITUTION:** Starch is esterified and grafted with a polyvinyl ester, then compounded with a biodegradable plasticizer, a filler, etc., and molded into various articles. The esterifying agent used and the graft agent used are each derived from an acid selected from among 2-18C fatty acids and arom. carboxylic acids, 2-4C fatty acids being esp. pref. The degree of esterification is 0.1 or higher from the viewpoint of moisture absorption and moldability and is 2.8 or lower from the viewpoint of biodegradability. The graft ratio is 50wt.% or lower. The esterification is conducted by using a vinyl ester and a specific catalyst and may be conducted before or after the grafting, which is conducted by using a free-radical initiator. Also a commercially available intermediate may be used.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

特許第3008071号

(P3008071)

(45) 発行日 平成12年2月14日 (2000.2.14)

(24) 登録日 平成11年12月3日 (1999.12.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 08 B 31/02

識別記号

F I  
C 08 B 31/02

請求項の数20(全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-44487  
 (22) 出願日 平成7年3月3日 (1995.3.3)  
 (65) 公開番号 特開平8-239402  
 (43) 公開日 平成8年9月17日 (1996.9.17)  
 審査請求日 平成9年9月4日 (1997.9.4)

(73) 特許権者 391026210  
 日本コーンスターク株式会社  
 愛知県名古屋市中区丸の内2丁目20番19  
 号  
 (72) 発明者 田中 秀行  
 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーンスターク株式会社 開発研究所内  
 打江 勇  
 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーンスターク株式会社 開発研究所内  
 奥村 康仁  
 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーンスターク株式会社 開発研究所内  
 (74) 代理人 100065525  
 弁理士 飯田 堅太郎 (外1名)  
 審査官 弘實 謙二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉

## (57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、

前記エステル化の対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、

前記ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸の1種または2種以上から選択されている。

ことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉。 10

【請求項2】 請求項1において、前記エステル化の置換度(DS)が0.1～2.8であり、前記ポリビニルエステルのグラフト化率が50%以下であることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉。

【請求項3】 請求項1または2に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を合成する方法であつて、

前記エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させて行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項4】 請求項3において、前記ビニルエステルが液状(加熱溶融したものを含む。)のとき、前記非水有機溶媒として該ビニルエステルを使用することを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項5】 請求項3において、前記非水有機溶媒が、

①澱粉溶解性の有機溶媒、及び／又は

②澱粉非溶解性であって、ビニルエステル・澱粉エステル溶解性（相溶性）の有機溶媒、であることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 6】 請求項 3～5 のいずれかにおいて、前記エステル化触媒が、

①周期表中第 5 周期までに属する金属の水酸化物及び／又は鉱酸塩もしくは炭酸塩、②ジメチルアミノピリジン等の有機物層間転移触媒、及び、③第 4 級アンモニウム塩等のアミノ化合物、の各群のいずれからか選択されることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 7】 請求項 3～6 のいずれかにおいて、前記エステル化触媒を、原料澱粉に予め含浸させておくことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 8】 請求項 1 または 2 に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法において、前記グラフト化を、ビニルエステルをグラフト化試薬とし、ラジカル重合法により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 9】 請求項 3～8 において、前記グラフト化を、前記エステル化の前工程または後工程として行うとともに、ビニルエステルをグラフト化試薬としてラジカル重合法により行うこと、を特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 10】 請求項 1 または 2 に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を合成する方法であつて、

前記エステル化・グラフト化を水の存在下で、ビニルエステルを、エステル化・グラフト化試薬として澱粉と反応させて行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 11】 請求項 8～10 のいずれかにおいて、ラジカル重合開始剤と共に、助触媒として、周期表中第 5 周期までに属する金属の水酸化物及び／又は鉱酸塩もしくは炭酸塩を使用することを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 12】 請求項 8～11 のいずれかにおいて、ラジカル重合開始剤が、過硫酸アルカリ、ジアシル過酸化物、ジアルキル過酸化物、アゾ化合物、セリウム系開始剤、過酸化水素のいずれかから 1 種または 2 種以上選択されることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 13】 請求項 8～9・11～12 のいずれかにおいて、前記ラジカル重合法を前記ビニルエステルモノマーを溶媒として塊状重合により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 14】 請求項 8～9・11～12 のいずれか

において、前記ラジカル重合法を、前記エステル化に使用する非水有機溶媒中で、溶液重合により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 15】 請求項 8～9・11～12 のいずれかにおいて、ラジカル重合法を水中で、懸濁重合により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 16】 請求項 8～13 のいずれかにおいて、前記グラフト化時のラジカル重合の競争反応で発生するホモポリビニルエステルの生成物中の組成が 45 wt % 以下であることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

【請求項 17】 生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物において、

ベースポリマーの全部または一部が、請求項 1 または 2 に記載のエステル化グラフト化澱粉で構成され、副資材として生分解性可塑剤及び／またはフィラーが配合されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 18】 請求項 17 において、前記ベースポリマーとしてエステル化グラフト化澱粉に混合されるポリマーが、エステル及び／又はエーテル系澱粉誘導体、及び、それぞれ生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステルの群から 1 種または 2 種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 19】 請求項 17 または 18 において、前記生分解性可塑剤として、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪酸エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれかから 1 種または 2 種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 20】 請求項 17～19 のいずれかにおいて、前記フィラーとして、天然系無機質フィラー、天然系有機質フィラー、及び合成系フィラーのいずれかから 1 種または 2 種以上が選択されることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉及びその合成方法、該エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を用いた生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 近年環境問題が討議される中で、各種の生分解性プラスチック（熱可塑性樹脂組成物）の開発が盛んである。

【0003】 その中で、高度エステル化澱粉やビニルグラフト化澱粉等の澱粉誘導体を使用する生分解性プラス

チックに関する提案も種々なされている。

【0004】なお、本発明の発明性に直接的な影響を与えるものではないが、公知文献として下記のようなものがある。

【0005】エステル化澱粉の例としては、U.S.P. 5367067, P.C.T./U.S. 92/02003等があり、他方、グラフト化澱粉の例としては、特開平5-125101号、及び "A New Bio-degradable Plastic Made from Starch Graft Poly(methyl Acrylate) Copolymer" (Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22, 459-465, 1978) 等がある。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者らが知る限りにおいては、澱粉誘導体を使用する生分解性プラスチックが実用化され上市された例を見聞しない。

【0007】その理由は、高度エステル化澱粉やビニルグラフト化澱粉を使用した成形品等（成形品・フィルム・シート・発泡体を言う。）について、本発明者らが、物性試験を行った結果によれば、下記の如くであると推定される。

【0008】①成形品等に形成した場合において、脆く実用化レベルの韌性を得難い。実用化レベルの韌性を得ようとしたり、また軟質成形品を得ようと多量に可塑剤を配合する必要がある（可塑剤の多量配合は強度低下・物性の経時劣化等の問題を引き起こす）。

【0009】②成形品等は、水分の影響を受け易く、即ち、吸水性が高く、耐水性・耐湿性・撥水性・耐水蒸気透過性等の水環境下物性において実用化レベルのものを得難い。

【0010】本発明は、上記にかんがみて、成形品等に形成した場合において、可塑剤の無配合または少量配合で成形品に所要の柔軟性及び実用化レベルの韌性を得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水分関連物性のものが容易に得られる澱粉誘導体及びその合成方法並びに熱可塑性樹脂組成物を提供すること目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、澱粉系生分解樹脂の研究開発に鋭意努力をした結果、下記構成のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉及びその合成方法並びに熱可塑性樹脂組成物に想到した。

【0012】(1) 請求項1～2に係るエステル化ビニル\*

ここで Starch : 淀粉分子残基

R<sub>1</sub> : 炭素数1～17（望ましくは1～7）のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか

R<sub>2</sub> : 水素またはアルキル基

R<sub>3</sub> : OCOR<sub>1</sub>、COOR<sub>1</sub>

R<sub>4</sub> : 炭素数1～17（望ましくは1～7）のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか

\* エステルグラフト重合澱粉は、エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、前記エステル化の対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、前記ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸の1種または2種以上から選択されている、構成を全部または要部とすることを特徴とする。

【0013】(2) 請求項3～14に係るエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法は、①エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させて行うこと、及び／又は②グラフト化を、ビニルエステルをグラフト化試薬とし、ラジカル重合法により行うこと、を構成の全部または要部とすることを特徴とする。

【0014】(3) 請求項15～20に係る熱可塑性樹脂組成物は、ベースポリマーの全部または一部が、請求項1または2に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉で構成され、副資材として生分解性可塑剤及び／またはフィラーが配合されてなることを構成の全部または要部とすることを特徴とする。

#### 【0015】

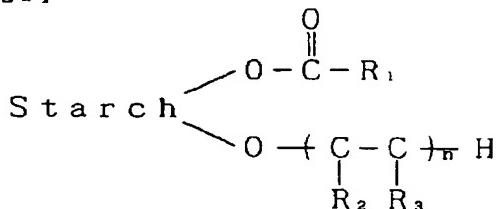
##### 【手段の詳細な説明】

A. 本発明のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉は、基本的には、エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、エステル化の対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸の1種または2種以上から選択されている構成である。

【0016】即ち、エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉は、下記構造式で示されるものである。

#### 【0017】

##### 【化1】



#### 【0018】

ここで Starch : 淀粉分子残基

R<sub>1</sub> : 炭素数1～17（望ましくは1～7）のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか

R<sub>2</sub> : 水素またはアルキル基

R<sub>3</sub> : OCOR<sub>1</sub>、COOR<sub>1</sub>

R<sub>4</sub> : 炭素数1～17（望ましくは1～7）のアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか

なお、 $R_1$ 、 $R_4$ におけるアルキル基としては、メチル・エチル・プロピル・ブチル・オクチル・ドデシル・ステアリル等を、アルケニル基としては、アクリル・ヘキセニル・オクテニル等を、アリール基としては、ベンジル・p-ニトロイル・キシリル等を、それぞれ具体的に挙げることができる。これらの内で、メチル・エチル・プロピル・等のアルキル基がとくに好ましい。

【0019】(1) 通常、エステル化の置換度(DS)は0.1~2.8(望ましくは0.5~2.5)であり、ポリビニルエステルのグラフト化率が5.0wt%以下(望ましくは5~45wt%)とする。

【0020】ここで、エステル置換度が、0.1未満では吸湿性・成形性等の物性に改善効果が薄く、2.8を超えると生分解性の速さが遅くなる。

【0021】グラフト化率が5.0wt%を越えると生分解性の速さが遅くなる。

【0022】B. 上記エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法は、特に限定されないが、下記方法で合成することが望ましい。

【0023】即ち、当該好適な方法は、①エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させて行うこと、及び/又は②グラフト化を、ビニルエステルをグラフト化試薬とし、ラジカル重合法により行うこと、を構成の全部または要部とするものである。

【0024】エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の原料澱粉としては、①コーンスター、ハイアミロースコーンスター、小麦澱粉等の地上茎未変性澱粉、②馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉等の地下茎未変性澱粉、及び、③それらの澱粉の低度エステル化・エーテル化・酸化・酸処理化・デキストリン化された化工澱粉、等を、単独または複数併用して使用する。

【0025】また、エステル化及びグラフト化は、どちらを先にしてもよく、グラフト化後エステル化、エステル化後グラフト化等任意であり、さらには、市販のエステル化澱粉またはビニルエステルグラフト化澱粉を、それぞれ、ビニルエステルを試薬としてグラフト化またはエステル化しても良い。また、グラフト化は、カップリング法であっても良い。

【0026】さらに、エステル化・グラフト化を水の存在下で、ビニルエステルを、エステル化・グラフト化試薬として澱粉と反応させて行うことも可能である。例えば、分散媒中でグラフト化後、脱水・洗浄・乾燥工程を経ずに、そのまま連続的にエステル化を行うことができる(実施例6参照)。

【0027】(2) エステル化試薬としてのビニルエステルとしては、エステル基炭素数2~18(好ましくは炭素数2~7)のものを、単独または複数併用して使用する。エステル基炭素数が18を越えると、試薬有効率は高くなるが、反応効率が低下する。また、エステル基炭

素数2~7の範囲では、反応効率の面で高レベルを維持でき(70%以上)望ましい。

【0028】具体的には、下記のものを例示でき(括弧内はエステル基炭素数の数)、それらの内で、特に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルが、高い反応効率の観点から望ましい。

【0029】①酢酸ビニル(C2)、プロピオン酸ビニル(C3)、ブタン酸ビニル(C4)、カプロン酸ビニル(C6)、カプリル酸ビニル(C8)、ラウリン酸ビニル(C12)、パルミチン酸ビニル(C16)、ステアリン酸ビニル(C18)等の飽和;または、アクリル酸ビニル(C3)、クロトン酸ビニル(C4)、イソクロトン酸ビニル(C4)、オレイン酸ビニル(C18)等の不飽和の脂肪族カルボン酸ビニルエステル、②安息香酸ビニル、P-メチル安息香酸ビニル等の芳香族カルボン酸のビニルエステル)を使用可能である。

【0030】(3) 非水有機溶媒の一方の態様は、ビニルエステルを有機溶媒として使用する場合である。

【0031】この場合は、精製工程における特別な溶媒回収工程は不要となる。なお、従来のビニルエステルを使用したエステル化反応において、このような反応形式は採用されていない。

【0032】また、この態様の場合、低分子量化の防止効果及びビニルエステルの反応効率が向上して望ましい一方、ビニルエステルが液状(加熱溶融したもの)を含む。)のものに限られるとともに、若干の反応不均一性を有する。

【0033】これに使用できるビニルエステルとしては、前項記載のビニルエステルを挙げることができる。

【0034】(4) 非水有機溶媒の他方の態様は、反応試薬であるビニルエステルを非水有機溶媒として使用できない、または、使用しない場合である。

【0035】ビニルエステルの種類にとらわれず、反応溶液濃度・反応速度の調整が容易である利点を有し、ビニルエステルを有機溶媒として使用する場合に比して、反応均一性が高い反面、ビニルエステルと溶媒との分離回収を必要とする。

【0036】この場合の非水有機溶媒としては、①ビニルエステルをジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ピリジン等の澱粉溶解性の極性溶媒、又は、②酢酸エチル・アセトン等の澱粉非溶解性であって、また、ビニルエステル・生成エステル化澱粉溶解性(但しビニルエステルと非反応性)の極性溶媒を、単独または複数併用して使用することができる。

【0037】特に、DMSO、DMF、ピリジン等の澱粉溶解性の非水有機溶媒が、反応効率、反応の均一性の観点から望ましい。

【0038】(5) エステル化触媒としては、下記例示の①周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物及び

／又は鉱酸塩もしくは炭酸塩、②有機物層間転移触媒、及び、③アミノ化合物、の各群のいすれかから選択して使用する。これらの内で、①が反応効率及び触媒コストの観点から望ましい。

【0039】①苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；酢酸ソーダ、プロピオニ酸ソーダ、2-トルエンスルホン酸ソーダなどのアルカリ金属有機酸塩；水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；2-酢酸カルシウム、プロピオニ酸カルシウム、2-トルエンスルホン酸バリウム等のアルカリ土類金属有機酸塩；磷酸ソーダ、磷酸カルシウム、重亜硫酸ソーダ、重炭酸ソーダ、硫酸カリ等の鉱酸塩；アルミニ酸ソーダ、亜鉛酸カリ、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛等の両性金属の酸性塩や水酸化物；炭酸ソーダ、重炭酸カリウム等の炭酸塩。

【0040】②ジメチルアミノピリジン、ジエチルアミノ酢酸等のアミノ化合物。

【0041】③N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムクロリド、N-テトラエチルアンモニウムクロリド等の第4級アンモニウム化合物。

【0042】(6) 上記各種触媒は、製造に際して、予め澱粉に含浸させておくことが、ビニルエステルを媒体とする反応や澱粉を溶解させない非水媒体中で反応を行う場合に、反応効率が向上して望ましい。

【0043】澱粉に触媒を含浸させる前処理の方法としては、原料澱粉を触媒を含む水溶液や溶媒に漬ける方法、溶媒を含む水溶液や溶媒と澱粉をニーダー等の混練装置を使用して混ぜる方法、触媒を含む水溶液は、溶媒と澱粉をドラムドライヤー等の澱粉のアルファー化装置でアルファー化する方法、触媒を含む水溶液や溶媒と澱粉をバッチクッカー又は連続クッカーで糊化含浸させる方法等、各種の含浸方法が採用可能である。

【0044】(7) エステル化における反応温度条件は、特に規定されないが、通常、30～200℃、反応効率の見地から望ましくは、60～150℃とする。

【0045】従来の酸無水物を使用する反応においては、澱粉の低分子量化（加水分解）を防ぐ目的で、40℃以下の温度条件が採用されていたが、ビニルエステルを使用する場合は、酸の副成がないため、それより高温で反応を行わすことができ、反応効率を増大できる。

【0046】エステル化試薬として使用するビニルエステルの使用量に関しては、原料澱粉1モルに対し、1～20倍モルとし、より好ましくは、3～7倍モルとする。

【0047】またエステル化触媒の使用量は、通常、対澱粉無水物当たり1～30%とする。

【0048】<B-2>グラフト化：

(I) グラフト化試薬としてのビニルエステルは、上記のエステル化試薬に使用したものを使用できるが、それらに加えて、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル

類も使用可能である。

【0049】グラフト化は、前記エステル化の前工程または後工程のいずれで行ってもよく、さらには、市販の適宜置換度のエステル澱粉をグラフト化しても良い。

【0050】(2) ラジカル重合法としては、特に限定されず、①グラフト化試薬としてのビニルエステルモノマーを溶媒として行う塊状重合、②前記エステル化に使用する非水有機溶媒中で行う溶液重合、③水中で行う懸濁重合、等任意である。

10 【0051】ここで、反応条件は、汎用の澱粉グラフト化時の条件に準ずる。

【0052】例えば、塊状重合の場合、重合モノマー中に澱粉を加え、ホモジナイザー等で均一化した後、昇温し開始剤を添加して重合させる。

【0053】溶液重合の場合、澱粉をDMSO中に加え、85℃で糊化させた後、重合モノマーを加えて昇温し、開始剤を添加して重合させる。

【0054】懸濁重合の場合、澱粉と所定量の水でスラリーを作り、これに重合モノマーと乳化剤を加えて、ホモジナイザーで乳化した後、昇温し開始剤を添加して重合させる。

【0055】(3) ラジカル重合開始剤としては、特に限定されないが、過硫酸アルカリ、ジアシル過酸化物、ジアルキル過酸化物、アゾ化合物等のラジカル発生剤を使用できる。具体的には、塊状重合の場合、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を、溶液重合の場合、過酸化ベンゾイル、アソビスイソブチロニトリル、過硫酸アンモニウム等を、懸濁重合の場合、硝酸第二セリウムアンモニウム、クメンヒドロペルオキシド、過酸化アセチル等をそれぞれ例示できる。これらの内で、特に、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、硝酸第二セリウムアンモニウムが望ましい。その添加量は、通常、対重合モノマーで0.1～20.0%とする。

【0056】なお、ラジカル重合開始剤と共に、助触媒として、周期表中第5周期までに属する金属の水酸化物及び／又は鉱酸塩もしくは炭酸塩を使用することが望ましい。その添加量は、通常、対重合モノマーで0.1～20.0%とする。

40 C. 本発明の生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物は、ベースポリマーの全部または一部が、上記エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉で構成され、副資材として生分解性可塑剤及び／またはフィラーが配合されてなることを基本的構成とする。ここで、ベースポリマー中のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の比率は、5～100wt%、望ましくは、25～100wt%とする。可塑剤の配合量は、通常、0～60phr、望ましくは30phr以下とする。また、フィラー配合量は、通常、0～200phr、望ましくは0～150phrとする。

【0057】(1) ベースポリマーとしてエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉に混合するポリマーとしては、エステル及び／又はエーテル系澱粉誘導体、及び、生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、及びポリビニルエステルの群から1種または2種以上を選択して使用することが望ましい。さらに、ポリアミド系、ポリカーボネート、ポリウレタン等の縮合重合物、ポリビニルエステル以外のビニルモノマー、ポリオレフィン、ポリアルキレンオキシド、及び、生分解性ポリアルキレンオキシド、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンメチルアクリレート共重合体、ABS樹脂、ステレンアクリロニトリル共重合体等も使用可能である。

【0058】具体的には、

生分解性ポリエステル：ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリアジペート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレートパレエート等。

【0059】セルロース誘導体：酢酸セルロース、ヒドロキシセルロース、カルボキシアルキルセルロース等。

【0060】ポリビニルエステル：ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、等。

【0061】ポリオレフィン：ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、等。

【0062】ビニルポリマー（ポリビニルエステルを除く）：塩化ビニル、ポリスチレン。

【0063】ポリアルキレンオキシド：ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、等。

【0064】(2) 生分解性可塑剤としては、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪酸エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれかから1種または2種以上を選択して使用することが望ましい。

【0065】具体的には、

フタル酸エステル：ジメチル、ジエチル、ジブチル、ジオクチル等のフタル酸エステル、エチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート等  
脂肪族二塩基酸エステル：オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アジピン酸ブチル、アジピン酸nヘキシル等

芳香族カルボン酸エステル：トリメリット酸トリオクチル、ジエチレングリコールベンゾエート、オキシ安息香酸オクチル等

脂肪酸エステル誘導体：スクロースオクタセテート、ジエチレングリコールジベンゾエートエキシ酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、アセチルクエン酸トリエチル、トリアセチン、トリプロピオニン、ジアセチルグリセリン、グリセリンモノステアレート等

燐酸エステル：燐酸トリブチル、燐酸トリフェニル等

エポキシ可塑剤：エポキシ化大豆油、エポキシ化ヒマシ油、アルキルエポキシステアレート等

高分子系可塑剤：各種液状ゴム、テルペン類、リニアポリエステル等

(3) フィラーとしては、天然系無機質フィラーまたは天然系有機質フィラーから1種または2種以上を選択して使用する。

【0066】具体的には、

無機質フィラー：タルク、酸化チタン、クレー、チョーク、ライムストーン、炭酸カルシウム、マイカ、ガラス、ケイソウ土、ウォールアストナイト、各種のシリカ塩、マグネシウム塩、マンガン塩、ガラス繊維、各種セラミック粉末等。

【0067】有機質フィラー：セルロース繊維や粉（誘導体含む）、木粉、パルプ、ピーカンファイバー、綿粉、穀物外皮粉、コットンリンター、木材繊維、バカス等

D. 用途：上記本発明のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉及び熱可塑性樹脂組成物の用途としては、下記の如く幅広い展開が可能である。

【0068】(1) エクストルダー、キャスト、ロール、インフレーション等によるフィルム化、シート化する。

【0069】(2) 紙、シート、フィルム、不織布等の加工に使用して、ラミネート製品、塗工製品を得る。

【0070】(3) 紙の製造工程のいずれかの段階で添加して機能性を紙、紙加工製品に付与する。

【0071】(4) 不織布の製造工程のいずれかの段階で添加して機能性を不織布、不織布加工製品に付与する。

【0072】(5) 水中にエマルジョン化、ディスページョン化して使用する。

(6) 射出、押し出し、ブロー、トランスファー、圧縮成形等により中実ないし発泡体成形品を得る。

【0073】

【発明の作用、効果】本発明のエステル化、グラフト化澱粉及びその合成方法並びに合成樹脂組成物は、後述の実施例で支持される如く、成形品等に形成した場合において、可塑剤の無配合または少量配合で成形品に実用化レベルの常態物性（乾燥強度）（特に耐衝撃性及び柔軟性）を容易に得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水環境下物性も容易に得られる。

【0074】そして、上記効果に加えて（一部重複するが）

1) 成形品等の応力伸びが10%以上のものが容易に得られる。

【0075】2) 同じく水蒸気透過性が、格段に改良された。

【0076】3) 熱可塑性樹脂組成物において、フィルム化させる為の、即ち、樹脂弾性率と可塑剤量との比較において、可塑剤量が大幅に減少された。

【0077】4) 同じく可塑剤の保持能力が格段に向上

した。

【0078】5) 安価な鉱物質フィラー（例：タルク、炭酸カルシウム等）を50wt%まで、良好な成形性を維持しながら混合できるようになった。

【0079】6) 射出成形品の曲げ弾性を下げ、可撓性を与えることが出来た。と言う、新しい効果も見いだされた。しかも、生分解性は尚も確保されている。

【0080】これらの効果は、澱粉のアルコール性水酸基を介して導入したアシル基（エステル）とグラフトボリビニルエステルとの存在が相乗して、分子量の増大とともに、適度な結晶性、内部可塑化効果、極性分布、さらには、ほとんどの澱粉アルコール性水酸基の封鎖等に起因すると推定される。

#### 【0081】

【実施例】以下に、本発明の効果を確認するために、比較例と共に実施例について説明をするが、本発明はそれらの実施例により、何等制約を受けるものではない。なお、以下の説明で配合単位を示す「部」は、とくに断らない限り重量単位を意味する。

【0082】A-1. エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製（合成）：

【実施例1】図1に示す処方により、グラフト化をプロピオン酸ビニルモノマーを用いて溶液重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【0083】【実施例2～4】図2に示す処方により、グラフト化を酢酸ビニルモノマーを用いて懸濁重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

\* 【0084】【実施例5】図3に示す処方により、グラフト化を酢酸ビニルモノマーを用いて塊状重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【0085】【実施例6】図4に示す処方により、グラフト化・エステル化を酢酸ビニルモノマーを用いて水の存在化で行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【比較例1】図5に示す処方により、プロピオン酸ビニルモノマーを用いてエステル化澱粉を調製した。

【0086】【比較例2】図6に示す処方により、酢酸ビニルモノマーを用いて懸濁重合でグラフト化澱粉を調製した。

【0087】A-2. 上記各実施例、比較例で調製した生成物（澱粉誘導体）について、下記各項目の物性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0088】(1) グラフト部重量%：澱粉の水酸基にエーテル結合により付加したポリ酢酸ビニルの全体に対する重量%

(2) ホモポリマー重量%：グラフト重合時に、競争反応により合成されるポリ酢酸ビニルホモポリマーの全体に対する重量%

(3) 置換度：澱粉中のグルコースユニットに存在する全ての2, 3, 6位の反応性水酸基のうち、どれだけがエステル結合に変わったかを示す割合。置換度3が全て変わった状態（100%）。

#### 【0089】

【表1】

\*

	実 施 例						比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
グラフト部 重量%	12.2	15.4	24.4	19.7	4.9	17.0	—	18.0
ホモポリマー 重量%	8.5	6.1	18.0	38.5	15.5	35.9	—	28.7
アセチル化部 (DS)	1.63	1.91	1.34	0.87	1.66	0.94	2.2	—

#### 【0090】B-1. 試験例：

【試験例1】実施例3（アセチル化酢酸ビニルグラフト化澱粉）、比較例1（高置換エステル化澱粉）、比較例2（酢酸ビニルグラフト化澱粉）の各生成物（澱粉誘導体）100部に対し、可塑剤（エチルフタリルエチルグリコレート：以下「PEG」と略す）を、ほぼ同じレベルの引張り弾性率を示すように、それぞれ表示部数配合して各樹脂組成物を調製した。

【0091】該各樹脂組成物を、130℃でエクストルージョン後、射出成形してJIS標準のダンベル（1号形小型試験片）、曲げ試験片、円盤を調製した。

【0092】これらの試験片を使い、下記項目を物性試験を下記方法に従って行った。

(I) 引張弾性率、引張強度、破断時伸び、応力伸び…J

\* 【0084】【実施例5】図3に示す処方により、グラフト化を酢酸ビニルモノマーを用いて塊状重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【0085】【実施例6】図4に示す処方により、グラフト化・エステル化を酢酸ビニルモノマーを用いて水の存在化で行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

【比較例1】図5に示す処方により、プロピオン酸ビニルモノマーを用いてエステル化澱粉を調製した。

【0086】【比較例2】図6に示す処方により、酢酸ビニルモノマーを用いて懸濁重合でグラフト化澱粉を調製した。

【0087】A-2. 上記各実施例、比較例で調製した生成物（澱粉誘導体）について、下記各項目の物性試験を行った。その結果を表1に示す。

【0088】(1) グラフト部重量%：澱粉の水酸基にエーテル結合により付加したポリ酢酸ビニルの全体に対する重量%

(2) ホモポリマー重量%：グラフト重合時に、競争反応により合成されるポリ酢酸ビニルホモポリマーの全体に対する重量%

(3) 置換度：澱粉中のグルコースユニットに存在する全ての2, 3, 6位の反応性水酸基のうち、どれだけがエステル結合に変わったかを示す割合。置換度3が全て変わった状態（100%）。

#### 【0089】

【表1】

\*

#### I S K 7 1 1 3

(2) 寸法変化（収縮率）…1号形小型試験片を40℃、75%湿度に96時間保存後の寸法変化を保存前の寸法に対して比率で表した。

【0093】(3) 吸湿性…1号形小型試験片を23℃、75%湿度に96時間保存後の重量増加を保存前の重量に対して比率で表した。

【0094】(4) 吸水性…上記1号形小型試験片を20℃で冷水中に24時間浸漬した後の重量増加を保存前の重量に対して比率で表した。（表面水分は除く）

これらの試験結果を、表2に示すが、実施例3は、比較例1、2に比して、同じレベルの引張弾性率を得るために、可塑剤の量が少なくて済むと共に、引張強度、韌性等において優れ、さらには、耐水性、吸水性等の水分

環境下物性も格段に向かっていることが分かる。さら \* 【0095】  
に、成形品の後収縮も実施例3は小さいことが分かる。\* 【表2】

可塑剤(部)	実施例3	比較例1	比較例2
	20	50	30
引張り弾性率 : 条件A	5351	6315	7311
条件B	4620	4486	6407
条件C	4550	3980	5500
最大引張り強度 : 条件A (Kg/cm <sup>2</sup> )	156.5	123.7	123.5
条件B	115.8	83.0	101.7
条件C	109.1	48.5	62.0
破壊時伸び(%) : 条件A	64.0	30.4	9.3
条件B	61.3	39.2	11.5
条件C	60.5	25.1	12.1
応力伸び(%) : 条件A	21.0	3.0	5.0
条件B	20.0	4.0	5.0
条件C	20.0	4.0	4.5
収縮率(%) : 条件D	0.05	36.9	11.5
吸湿性(%) : 条件B	1.9	3.6	8.7
吸水性(%)	2.0	5.8	12.5

注) 条件A : 50%・23℃・72時間調湿直後

条件B : 75%・23℃・96時間保存後

条件C : 85%・40℃・96時間保存後

条件D : 75%・40℃・96時間保存後

【0096】 [試験例2] 実施例2(アセチル化酢酸ビニルグラフト化澱粉)、比較例1、及び比較例2の各生成物100部に対して、可塑剤(EPEG)を表3に示す各部数配合してフィルムの伸び率が略同レベルとなるように、各樹脂組成物を調製した。

【0097】 該各樹脂組成物を、130℃でエクストルージョンして、厚さ30μのフィルムを作成する。 30

【0098】 このフィルムを坪量125g/m<sup>2</sup>の両晒クラフト紙にヒートシールラミネートを行ってラミネートを行ってラミネート紙を調製する。

【0099】 該ラミネート紙を用いて、下記項目を物性試験を下記方法に従って行った。

\* (1) 水蒸気透過性…JIS Z 0208

(2) 耐水性…コブ法(60分接触)、JIS P 8140

(3) 耐折強度……JIS P 8114(この、耐折強度はフィルムの可塑剤保持力の尺度となる。)

それらの試験結果を表3に示すが、実施例2は、比較例1、2に比して、耐水蒸気透過性、耐水性等の水分環境下物性も格段に向かっていることが分かる。さらに、可塑剤保持性も実施例2は、比較例1、2のいずれに比しても格段に高いことが分かる。

【0100】

\* 【表3】

可塑剤(部)	実施例2	比較例1	比較例2
	30	50	30
水蒸気透過性(g/24H·m <sup>2</sup> )	250	960	680
耐水性(g/m <sup>2</sup> )	4.5	4.9	10.5
耐折強度(回) : 条件A	1000<	78	201
条件B	1000<	34	126

注) 条件A : 50%・23℃・72時間調湿直後

条件B : 75%・23℃・96時間保存後

【0101】 [試験例3] 実施例1(プロピオニル化プロピオン酸ビニルグラフト化澱粉)、比較例1及び比較例2の各生成物に100部に対して、可塑剤(トリアセチン)及びフィラー(タルク)を表4に示す各部数配合し 50

て各樹脂組成物を調製した。

【0102】 該各樹脂組成物を、射出成形によりJIS標準曲げ試験片(JIS K 7203)を調製し、各試験片について曲げ強度と曲げ弾性率を測定した。

【0103】成形条件：温度=165℃、射出圧=1次(65%) 2次(35%) 3次(30%)、射出成形機=日精樹脂工業製PS-40

それらの試験結果を表4に示すが、実施例1は、比較例

1、2に比して、無機質フィラーを多量に配合でき、か\*

	実施例1	比較例1	比較例2
可塑剤(トリアセチン)	10	10	10
曲げ強度 タルク:30 タルク:50	365.6 501.5	536.8 成形不能	498.5 成形不能
曲げ弾性率タルク:30 タルク:50	20338 54322	59417 —	55789 —

【0105】[試験例4] 実施例4(アセチル化酢酸ビニルクラフト澱粉)、比較例1のそれぞれ1gを20gの頁岩土壤に混ぜ、最大容水量60%となるように水を加え、炭酸ガス発生量測定装置を使って、25℃で、分解により発生する炭酸ガス量を測定して生分解性の試験を行った。

【0106】それらの試験結果を表5に示すが、実施例1は、比較例1と同様、生分解性が維持されていることが分かる。

【0107】

【表5】

発生量積算(m1)	実施例1	比較例1
4時間後	3.8	4.4
12時間後	12.4	14.7
24時間後	17.8	22.4

【0108】[試験例5] 実施例4(アセチル化酢酸ビニルクラフト澱粉)及び比較例1の各生成物について、ガラス転移点を「島津熱流束示差走査熱量計DSC-50」で、下記条件により分析した。

【0109】条件…サンプル量:8.600mg、セル:アルミニウム、

ガス種類/流量:窒素/50.00mL/min

加熱速度:10℃/min、ホールド温度:220℃

それらの試験結果を表6に示すが、実施例1は、比較例1ではガラス転移点が177.86~184.31℃にのみ有るのに対してガラス転移温度が低温側にも存在

\*つ、等量フィラー配合においては、曲げ弾性率が小さく、剛さの低い成形品が得易いことが分かる。

【0104】

【表4】

し、可塑剤なしでも成形可能であることが分かる。

【0110】

【表6】

	実施例4	比較例1
オンセット:1	11.99℃	
2	39.38	
3	99.92	
4	164.47	177.86℃
エンドセット:1	18.66	
2	43.58	
3	137.64	
4	172.48	184.31

【0111】オンセット:開始温度

エンドセット:転移終了温度

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

【図2】実施例2~4のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

【図3】実施例5のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

【図4】実施例6のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

【図5】比較例1のエステル化澱粉の調製処方を示す流れ図

【図6】比較例2のグラフト化澱粉の調製処方を示す流れ図

【図 1】

\* 実施例 1  
グラフト化

←澱粉〔ハイアミロース〕	100 g
←DMSO(触媒)	640 g
←硫酸( pH 調整)	
←過硫酸カリウム	0.27 g
←プロピオン酸ビニルモノマー	61.7 g
←70°Cで2時間反応	
中和	
←アンモニア水(pH=9.0-9.5)	
エステル化	
←炭酸水素ナトリウム(触媒)	5.0 g
←プロピオン酸ビニルモノマー	185.3 g
←80°Cで2時間反応	
洗浄・回収・乾燥	

【図 2】

\* 実施例 2~4  
グラフト化

	実施例 2 g	実施例 3 g	実施例 4 g
←澱粉〔ハイアミロース〕	100	100	100
←ラウリル硫酸ナトリウム(分散剤)	0.5	2.0	4.0
←水道水	300	300	300
←酢酸ビニルモノマー	26.6	106.3	212.6
←酢酸第二セリウムアンモニウム(触媒)	5.1	5.1	5.1
←50°Cで1時間反応			
←脱水・洗净・乾燥			
エステル化			
←グラフト澱粉	63.7	86.8	119.6
←DMSO(溶解)	350	350	350
←炭酸水素ナトリウム	2.5	2.5	2.5
←酢酸ビニルモノマー	79.7	79.7	79.7
脱水・洗净・乾燥			

【図 5】

\* 比較例 1／エステル化

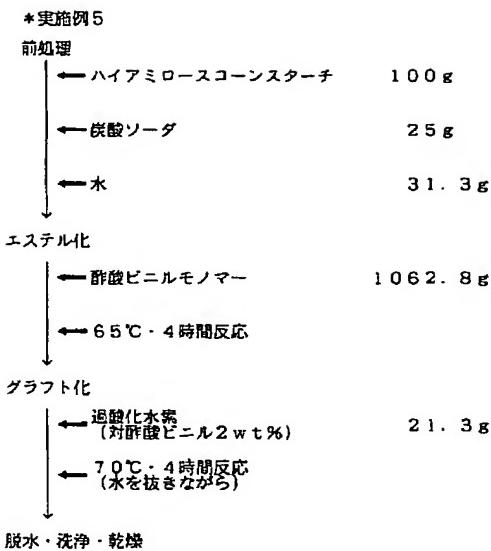
←コーンスターク	100 g
←炭酸ナトリウム	25 g
←酢酸ビニルモノマー	1062.8 g
←65°Cで4時間反応	
脱水・洗净・乾燥	

【図 6】

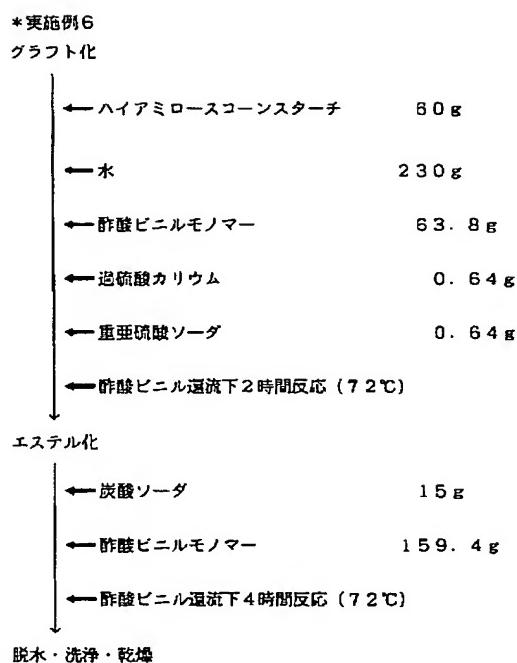
\* 比較例 2／グラフト化

←ハイアミロースコーンスターク	100 g
←ラウリル硫酸ソーダ	2 g
←水道水	350 g
←酢酸ビニルモノマー	167 g
←硝酸第二セリウムアンモニウム	5.1 g
←50°Cで1時間反応	
脱水・洗净・乾燥	

【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(72) 発明者 川松 哲也  
愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コー  
ンスター<sup>チ</sup>株式会社 開発研究所内

(72) 発明者 田中 浩  
愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コー  
ンスター<sup>チ</sup>株式会社 開発研究所内

(58) 調査した分野 (Int. Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
C08B 31/02